



**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q79255

Hidehiro TAKANO, et al.

Appln. No.: 10/751,123

Group Art Unit: 2852

Confirmation No.: 1366

Examiner: not yet assigned

Filed: January 05, 2004

For: LIQUID DEVELOPER

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are two (2) certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

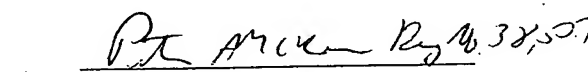
Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

  
Darryl Mexic  
Registration No. 23,063

Date: September 8, 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2003年 1月 8日  
Date of Application:

Hidehiro TAKANO, et al.  
LIQUID DEVELOPER  
Darryl Mexic  
January 5, 2004  
1 of 2

Q79255

202-293-7060

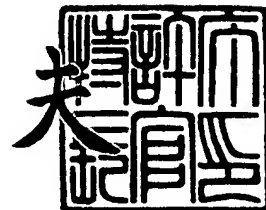
出願番号 特願2003-002222  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-002222]

願人 セイコーエプソン株式会社  
Applicant(s):

2004年 2月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3004987

【書類名】 特許願

【整理番号】 J0094645

【提出日】 平成15年 1月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 ▲高▼野 秀裕

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 石渡 太平

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 門田 拓也

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 宮崎 理絵

【特許出願人】

    【識別番号】 000002369

    【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100091971

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 米澤 明

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100088041

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 龍吉

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100092495

【弁理士】

【氏名又は名称】 蛭川 昌信

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100092509

【弁理士】

【氏名又は名称】 白井 博樹

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100095120

【弁理士】

【氏名又は名称】 内田 亘彦

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100095980

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅井 英雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094787

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 健二

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100097777

【弁理士】

【氏名又は名称】 蕨澤 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100109748

【弁理士】

【氏名又は名称】 飯高 勉

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014845

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0107788

【包括委任状番号】 0208335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液体现像剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 潜像担持体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後に定着する画像形成装置に用いる液体现像剤において、結着樹脂、着色剤、無機質多孔体に担持されたイオン性または中性物質からなる帯電制御剤を含有した組成物から形成された粒子を、担体液に分散したことを特徴とする湿式現像剤。

【請求項 2】 担体液がシリコンオイルまたはイソパラフィンから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 記載の湿式現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、潜像担持体上に形成した静電潜像を湿式現像剤によって現像して画像を形成するために使用する液体现像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

潜像担持体上に形成した静電潜像を現像するために使用する現像剤には、顔料等の着色剤と結着樹脂からなるトナーを乾式状態で用いる乾式トナーによる方法と、トナーを絶縁性の担体液に分散した湿式現像剤を用いる方法とがある。

乾式トナーを用いる方法は、固体状態のトナーのみを取り扱うので、取り扱い上の有利さはあるものの、トナーの飛散による汚れ、あるいはトナーを分散した場合の均一性には問題があった。

【0003】

これに対して、トナーを絶縁性の担持液に分散した湿式現像剤を用いる方法では、微細なトナー粒子を用いることが可能であって、細線画像の再現性が良く、階調再現性が良好で、カラーの再現性に優れている。更には、高速での画像形成方法としても優れているという特徴も有している。

湿式現像剤は、顔料等の着色剤等と共に、トナーの帯電特性を改善するために

帯電制御剤等を結着樹脂と混練した後に粒状化したトナーを絶縁性の担体液に分散している。

湿式現像剤における、絶縁性の担体液としては、各種の液体が知られているが、取り扱いが容易で安全な担体液としてイソパラフィンの担体液が知られており、また、広範な感光体に適用可能な担体液としてシリコンオイルを用いることが提案されている（例えば、特許文献 1）。

#### 【 0 0 0 4 】

##### 【特許文献 1】

特願平 3 - 4 3 7 4 9 号公報

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

湿式現像剤においては、トナーの粒子の表面近傍にある帯電制御剤は、担体液として使用する液体中に溶解しやすく、帯電制御剤の作用が不十分なものとなるという問題点があった。

また、トナー粒子を形成する工程として、結着樹脂を混練して加熱下で処理したり、あるいは液中において粒子を形成した後に、加熱、減圧等を伴う乾燥工程等において、帯電制御剤が昇華したり、あるいは酸化分解を生じる結果、トナーの帯電が不均一になりやすく、かぶりや逆帯電といった転写不良が生じやすいという問題点があった。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、潜像担持体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後に定着する画像形成装置に用いる液体现像剤において、結着樹脂、着色剤、無機質多孔体に担持されたイオン性または中性物質からなる帯電制御剤を含有した組成物から形成された粒子を、担体液に分散した湿式現像剤によって解決することができる。

また、担体液がシリコンオイルまたはイソパラフィンから選ばれる少なくとも一種である前記の湿式現像剤である。

#### 【 0 0 0 7 】

このように、本発明の湿式現像剤は、帯電制御剤としてイオン性または中性物質からなる帯電制御剤を無機質多孔体に担持されたものを使用したもので、帯電制御剤は無機質多孔体に安定に保持されている。したがって、トナー粒子の表面近傍に存在した帯電制御剤であっても、担体液中へ溶出して帯電特性が悪化することを防止することができる。

また、トナー粒子を製造する際の、加熱、あるいは減圧等の処理操作時において、帯電制御剤として使用されるイオン性物質、中性物質が熱によって昇華したり、酸化分解することによってトナー表面から失われる量を減少させることが可能となり、帯電特性が不均一となることを防止し、帯電特性が優れたトナーを得ることができる。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、潜像担持体上の静電潜像を現像したトナー像を、記録媒体上に転写して画像を形成する画像形成装置に用いる湿式現像剤として、結着樹脂、着色剤、帯電制御剤を含有した組成物から製造したトナー粒子を担体液中に分散した湿式現像剤において、帯電制御剤として、イオン性または中性物質からなる帯電制御剤が無機質多孔体に担持されたものを用いたもので、帯電制御剤が無機質多孔体に安定に担持されている。

#### 【0009】

したがって、トナー粒子を液体中で析出させた際、あるいは混練時に加熱した際に、粒子の形成後、加熱、または減圧の少なくともいずれかの工程を経る場合にも帯電制御剤は粒子中に安定に存在しているので、帯電特性が安定し、かぶりトナーや逆帯電トナーが生じることがない湿式現像剤を得ることができる。また、潜像担持体上に形成された静電潜像を現像する際に、潜像担持体上に残留した転写残りトナーの量を減少させることが可能となる。

#### 【0010】

すなわち、帯電制御剤の担体として使用する無機質多孔体であるシリケート、シリカ等は、結着樹脂への分散と電荷の付与効果を有するが、これらの表面に形成された細孔には帯電制御剤が存在して帯電制御の作用を果たす。そして、無機



質多孔体の細孔内部に帯電制御剤が存在しているので、無機質多孔体に吸着、あるいは保護されて製造工程における加熱、減圧等の際にも昇華、分解等が抑制される。

#### 【0011】

したがって、トナーを二軸押出混練機等によって密閉された系内において組成物を混練して粉碎して粒子化した場合、液体中に投入して粒子化した場合、加熱、または減圧の少なくともいずれかにより溶剤を除去することによって粒子化したトナーを担体液中に分散した場合にも、帯電制御剤として用いたイオン性または中性物質は無機質多孔体に担持されているので、昇華、酸化分解等を行うことを防止できるので、帯電制御剤が安定に均一に存在することで、かぶりの低減、逆転写トナーの減少等の作用効果が得られるものと考えられる。

#### 【0012】

しかも、帯電制御剤の担持体としての作用を果たす無機酸化物は、シリコーンオイル、あるいはイソパラフィン等の脂肪族液体に対する親和性が大きく、担体液中へのトナーの分散を高め、担体液中において固形分が沈降することを抑制する作用も果たし、更には担体液中へのトナーの溶解性等に対しても悪影響を及ぼすことはなく、安定な湿式現像剤を提供することができるものと考えられる。

#### 【0013】

以上のように、本発明の湿式現像剤中のトナーが含有する帯電制御剤は、無機質多孔体中に帯電制御剤を含有していることを特徴としている。

無機質多孔体としては、シリカゲル、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライト、カオリナイト、蛇紋石、タルク、パイロフィライト、長石、ゼオライト、ケイ灰石、ケイ線石を挙げることができ、これらの少なくとも一種を用いることができる。

#### 【0014】

また、混練工程に投入する無機質多孔体の大きさは、個数平均粒径が $5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ ～ $70\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

$100\mu\text{m}$ よりも大きい場合にはトナー母粒子の作製時に、表面に凹凸を生じ

易いので好ましくなく、また  $5\mu\text{m}$  よりも小さい場合には細孔形成が不完全で孔内に帯電制御剤が担持できないので好ましくない。

また、細孔径は  $0.5\text{nm} \sim 10\text{nm}$  であることが好ましく、 $0.5\text{nm}$  よりも小さい場合には帯電制御剤の孔内への担持が困難となり、 $10\text{nm}$  よりも大きい場合には帯電制御剤が脱落しやすくなる。

#### 【0015】

本発明に使用する帯電制御剤は、これらの無機質多孔体を所定の濃度の帯電制御剤を含有した溶液で処理して、無機質多孔体に担持させて製造することができる。また、電荷制御剤としては、オイルブラック、オイルブラックBY、ボントロンS-22およびS-34（オリエント化学工業製）、サリチル酸金属錯体E-81、E-84（オリエント化学工業製）、チオインジゴ系顔料、銅フタロシアニンのスルホニルアミン誘導体、スピロンブラックTRH（保土ヶ谷化学工業製）、カリックスアレン系化合物、有機ホウ素化合物、含フッ素4級アンモニウム塩系化合物、モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシルカルボン酸系金属錯体、芳香族ジカルボン酸系金属錯体、多糖類等が挙げられる。

#### 【0016】

本発明の湿式現像剤の担体液としては、アイソパー等のイソパラフィン類をはじめとする脂肪族炭化水素、シリコンオイルを挙げることができる。

特に、シリコンオイルは、有機感光体に対しても安定であって担体液として優れており、とくに高速、大量複写によく適合するものである。

シリコンオイルとしては、ジメチルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサンオイルの少なくとも1つのメチル基をフェニル基で置換したフェニルメチルシリコンオイル、環状ジメチルポリシロキサンオイル等も使用することができる。

#### 【0017】

結着樹脂としてはトナー用樹脂として使用されているものであって、担体液に対して溶解しない合成樹脂が使用可能であり、例えばポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、クロロポリスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合

体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリル酸エステルーメタクリル酸エステル共重合体、スチレンー $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーアクリル酸エステル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体等のスチレン系樹脂でスチレン又はスチレン置換体を含む単重合体又は共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン変成エポキシ樹脂、シリコーン変成エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェニール樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレンーエチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂等が単独又は複合して使用できる。

#### 【0018】

本発明に用いることができるウレタン樹脂は、ウレタン結合やウレア結合を有し、ポリイソシアネート類と複数の活性水素を有する化合物とのバルク重合により得られる。ポリイソシアネート類としては、脂肪族ジイソシアネート類であるエタンジイソシアネート、プロパンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、ブタンジイソシアネート、チオジエチルジイソシアネート、ペンタンジイソシアネート、 $\beta$ -メチルブタンジイソシアネート、ヘキサンジイソシアネート、 $\omega$ ， $\omega'$ -ジプロピルエーテルジイソシアネート、チオジプロピルジイソシアネート、ヘプタンジイソシアネート、2，2-ジメチルペンタンジイソシアネート、3-メトキシヘキサンジイソシアネート、オクタンジイソシアネート、2，2，4-トリメチルペンタンジイソシアネート、ノナンジイソシアネート、デカンジイソシアネート、3-ブトキシヘキサンジイソシアネート、1，4-ブチレンジリコールージプロピルエーテルー $\omega$ ， $\omega'$ -ジイソシアネート、ウンデカンジイソシアネート、ドデカンジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート等が挙げられる。

#### 【0019】

また、環状基を有する脂肪族ジイソシアネートとしては $\omega$ ， $\omega'$ -1，3-ジメチルベンゼンジイソシアネート、 $\omega$ ， $\omega'$ -1，2-ジメチルベンゼンジイソ

シアネート、 $\omega$ ,  $\omega' - 1$ , 2-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega' - 1$ , 4-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega' - 1$ , 4-ジエチルベンゼンジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega' - 1$ , 4-ジメチルナフタリンジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega' - 1$ , 5-ジメチルナフタリンジイソシアネート、3, 5-ジメチルシクロヘキサノール-1-メチルイソシアネート-2-プロピルイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega' - n$ -プロピル-ビフェニルジイソシアネート等が挙げられる。

### 【0020】

芳香族ジイソシアネート類としては1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2, 5-ジイソシアネート、1-メチルベンゼン-3, 5-ジイソシアネート、1, 3-ジメチルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、1, 3-ジメチルベンゼン-4, 6-ジイソシアネート、1, 4-ジメチルベンゼン-2, 5-ジイソシアネート、1-エチルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、1-イソプロピルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネート、ジイソプロピルベンゼンジイソシアネート等が挙げられる。

### 【0021】

ナフタリンジイソシアネート類としてはナフタリン-1, 4-ジイソシアネート、ナフタリン-1, 5-ジイソシアネート、ナフタリン-2, 6-ジイソシアネート、ナフタリン-2, 7-ジイソシアネート、1, 1'-ジナフチル-2, 2'-ジイソシアネート等が挙げられる。

### 【0022】

ビフェニルジイソシアネート類としてはビフェニル-2, 4'-ジイソシアネート、ビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2-ニトロビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等が挙げられる。

### 【0023】

ジーあるいはトリフェニルメタンジイソシアネート、およびジーあるいはトリフェニルエタンジイソシアネートとしては、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 5, 2', 5'-テトラメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメトキシフェニル-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-ジエトキシフェニルメタン-3, 3'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチル-5, 5'-ジメトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジクロロジフェニルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-3, 3'-ジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジフェニルエタン-2, 4-ジイソシアネート、3-ニトロトリフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4-ニトロトリフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート等、またはその誘導体が挙げられる。

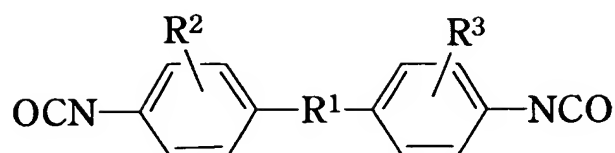
#### 【0024】

トリイソシアネート類としては1-メチルベンゼン-2, 4, 6-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2, 4, 6-トリイソシアネート、ナフタリン-1, 3, 7-トリイソシアネート、ビフェニル-1, 3, 7-トリイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トリイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン-4, 6, 4'-トリイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、ジフェニル-4, 4'-ジイソシアナトカルバミン酸クロリド等、およびその誘導体等が例示される。

また、ポリイソシアネートとして下記の

#### 【0025】

## 【化1】



## 【0026】

(式中、 $R^1$  はメチレン基、エチレン基、 $-C(CH_3)_2-$ 基から選ばれるアルキレン基を示し、 $R^2$  及び  $R^3$  は炭素数4以下のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲンから選ばれる基を示す。)

で示されるジイソシアネート類を使用すると、粉碎性に優れるポリウレタンを得ることができ、トナー粒子を製造する際の粉碎工程における生産性を向上できる。上記式で示されるジイソシアネート類としては、具体的には、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチル-5, 5'-ジメトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジクロロジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジフェニルエタン-4, 4'-ジイソシアネート等、またはその誘導体が挙げられ、また、これらのポリイソシアネート類の混合物を使用するのが好ましい。

## 【0027】

上記式で示されるポリイソシアネート類は、その基本骨格として2つの芳香族環がアルキレン基を介して結合した構造を有しており、本成分をハードセグメントとして使用することで、バインダーポリマーにおける分子鎖のフレキシビリティを小さくでき、リジッドな構造となるため、粉碎性に優れるものと考えられる。

## 【0028】

また、ポリイソシアネートとして脂環式ジイソシアネート化合物を使用すると

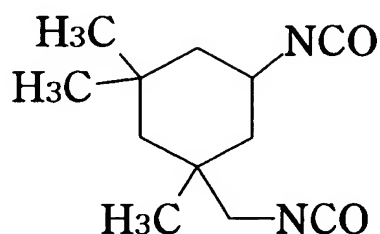
、トナーとする際に、耐光性に優れ、画像の長期保存に際して退色のないもの  
 できる。脂環式ジイソシアネート化合物は環状脂肪族炭化水素構造を有するため  
 、光や熱による劣化が抑えられるものと考えられる。また、得られるウレタン樹  
 脂は剛性が大きな構造を有し粉砕性に優れるものであり、トナーとする際の粉砕  
 、分級工程における生産性を向上できる。

# 【0029】

脂環式ジイソシアネート化合物は、環式脂肪族炭化水素、または多環式脂肪族  
 炭化水素に2個のイソシアネート基が直接またはアルキレン基を介して結合した  
 構造を有し、例えば構造式

# 【0030】

## 【化2】



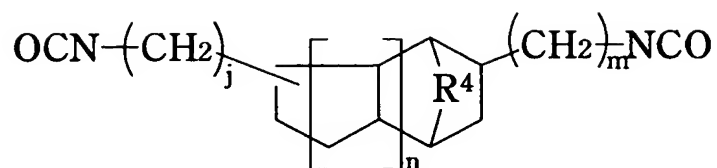
# 【0031】

で示されるイソホロンジイソシアネート、また、 $\omega$ ,  $\omega'$ -1, 2-ジメチル  
 シクロヘキサンジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega'$ -1, 4-ジメチルシクロヘキサ  
 ジイソシアネート、3, 5-ジメチルシクロヘキサ-1-メチルイソシアネート  
 -2-プロピルイソシアネートが例示される。

また、下記式

# 【0032】

## 【化3】



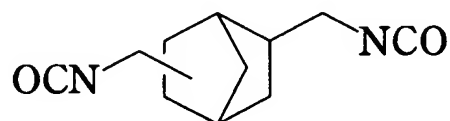
## 【0033】

(式中、 $R^4$  は単結合、メチレン基、エチレン基、 $-C(CH_3)_2-$ 基から選ばれ、 $j$  および  $m$  は 1～5 の整数、 $n$  は 0～2 の整数を示す。)

で示される多環式脂肪族ジイソシアネートも好ましく、例えば下記構造式

## 【0034】

## 【化4】



## 【0035】

で示されるノルボルナンジイソシアネートが例示される。

本発明のウレタン樹脂は、バルク重合によってウレタン樹脂を合成した後に、トナーの粉碎性、および記録媒体への定着強度の観点から、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (MDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ノルボルナンジイソシアネート (NBDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (水素化MDI)、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート (XDI)、p-フェニレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン



(水素化XDI)、2, 4-トリレンジイソシアネート(TDI)等の脂環式炭化水素や芳香族炭化水素を有するジイソシアネート類が好ましく、更にこれらのポリイソシアネート類の混合物を使用してもよい。

これらのなかでも、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(MDI)が好ましい。

#### 【0036】

次に、ポリイソシアネート類と反応させるポリオール類やポリアミン類について説明する。本発明は、ウレタン樹脂トナーにおける低温定着性、耐オフセット性を維持しつつ、製造段階での粉碎性を向上させ、また、紙等の記録媒体への定着強度を向上させることを目的として、少なくとも2個の活性水素基を有する活性水素化合物を用いることによってウレタン樹脂における結晶性を乱す、自由度が少ないバルキーな成分を使用することが好ましい。

#### 【0037】

このような少なくとも2個の活性水素基を有する活性水素化合物としては、脂肪族環状ポリオールまたは脂肪族環状ポリアミンが例示される。脂肪族環状ポリオールとしては、例えば1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジオールが例示され、また、脂肪族環状ポリアミンとしては、例えば1, 4-シクロヘキサンジメチルアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン等が例示される。

#### 【0038】

また、脂肪族環状ポリオールまたは脂肪族環状ポリアミンと共に、トナーに目的とする溶融特性を付与するために、上記式(1)で示される化合物を併用するとよい。上記式(1)で示される化合物としては、ポリオキシアルキレンビスフェノールAエーテル化合物、例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2~12モル付加物(以下、EO付加物)、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド2~12モル付加物(以下、PO付加物)が例示されるが、これらを単独で、もしくは両者を混合して使用できる。さらには、EO基あるいはPO基の繰り返し単位数が異なる化合物を2種以上混合して用いてもよい。両者を混合して用いる場合、その混合比率(モル比)は、EO付加物/PO付加物=8:2~1:

9、好ましくは8:2~2:8、更に好ましくは7:3~4:6である。

#### 【0039】

また、Rは同一でも、相違してもよく、一方がエチレン基で他方がプロピレン基でもよい。また、EO基、PO基はその繰り返し単位数により、バインダーポリマーとした際に物性が変化する。 $x+y$ の平均値は2~12、好ましくは2~4であり、繰り返し単位数がこれより大きいと、ガラス転移温度の低下や粉碎性の悪化を招くので好ましくなく、小さすぎると強度低下を来し、折れ剥がれ強度が低下する。また、EO成分の組成比を高めると定着強度（折れ剥がれ強度）を向上させることができるが、ガラス転移温度の低下や粉碎性の悪化を招き、反対に、PO成分の組成比を高めると粉碎性は向上するが、定着強度（折れ剥がれ強度）は低下する。また、ポリオキシアルキレンビスフェノールAエーテル化合物における水酸基価は、100~350 KOHmg/g、好ましくは200~290 KOHmg/gである。ポリオキシアルキレンビスフェノールAエーテル化合物は、ビスフェノールAを基本骨格とすることで、ポリイソシアネートとの反応物であるバインダーポリマーとした際に、分子鎖の自由度が小さく、剛性が大きな構造となるものと考えられる。

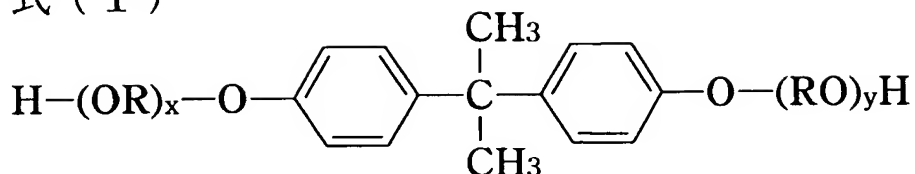
#### 【0040】

脂肪族環状ポリオールまたは脂肪族環状ポリアミンは、式(1)で示されるポリオキシアルキレンビスフェノールAエーテル100モルに対して1モル~900モル、好ましくは5モル~100モル、さらに好ましくは10モル~60モルとすると良く、これにより、トナーの製造時における粉碎性や低温定着性、高温での耐オフセット性、定着強度に優れると共に要求される軟化点( $T_m$ )やガラス転移温度( $T_g$ )等の調整が容易になる。

#### 【0041】

## 【化5】

式(1)



## 【0042】

また、上述した活性水素基を複数個有する活性水素化合物によるトナーとしての性状を損なわない範囲で、他のポリオール類、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ（カプロラクトンポリオール）、ポリ（ヘキサメチレンカーボネート）、ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート等を添加してもよい。

## 【0043】

ポリイソシアネート類と活性水素化合物の反応割合は、ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基数に対する活性水素化合物における活性水素基数の割合（NCO／活性水素（当量比））を0.5～1.0、好ましくは0.7～1.0の範囲とし、温度30℃～180℃、好ましくは30℃～140℃で、大気圧下、無溶剤下で、数分から数時間、バルク重合させるとよい。触媒としては、例えばジブチルスズジクロライド、ジメチルスズジクロライド、オクチル酸スズ、トリフェニルアンモニウムジクロライド、トリエチルアミン、N，N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジネオデカノエート、ジブチルスズビス（メルカプト酸エステル）等が例示される。

## 【0044】

ポリイソシアネート類と活性水素化合物との反応は無溶剤下で行うことができ、溶液重合のごとく溶剤を必要としなく、また、重縮合反応のごとく副生物を生じないので効率のよい連続生産が可能である。

## 【0045】

また、ウレタン樹脂を結着樹脂とする場合には、ウレタン結合やウレア結合を有する樹脂を主成分とし、結着樹脂中50重量%未満の範囲で、かつ、主成分の性状を損なわない範囲で他の結着樹脂を含有してもよい。他の結着樹脂としては、結着樹脂を製造する際に共存させてもよいが、製造後に混練してもよい。本発明の結着樹脂を製造する際に共存させる場合には、ポリイソシアネート類との反応性基を含有しない樹脂が好ましい。他の結着樹脂としては、例えばポリスチレン等の先に示した結着樹脂を挙げることができる。

#### 【0046】

また、本発明のトナーの着色剤としては、トナー用着色剤が使用可能である。例えばカーボンブラック、ランプブラック、マグネタイト、チタンブラック、クロムイエロー、群青、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、カルコオイルブルー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、マラカイトグリーンレーキ、キノリンイエロー、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・レッド184、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー180、C. I. ソルベント・イエロー162、C. I. ピグメント・ブルー5:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等の染料および顔料を単独あるいは複合して使用できる。

#### 【0047】

離型剤としては、トナー用離型剤が使用可能である。例えばパラフィンワックス、マイクロワックス、マイクロクリスタリンワックス、キャデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、モンタンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、酸化型ポリプロピレンワックス等が挙げられる。中でもポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、エステルワックス等を使用することが好ましい。

#### 【0048】

結着樹脂100重量部に対して、着色剤は0.5～15重量部、好ましくは1

～10重量部であり、また、離型剤は1～10重量部、好ましくは2.5～8重量部であり、また、帯電制御剤は0.1～7重量部、好ましくは0.5～5重量部である。

#### 【0049】

また、トナーの個数平均粒径は、 $8\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ であることがより好ましい。 $5\mu\text{m}$ よりも大きなトナーでは、1200 dpi 以上の高解像度で潜像を形成しても、その解像度の再現性が小粒子径のトナーに比べて低下し、また $0.3\mu\text{m}$ 以下になると、トナーによる隠蔽性が低下するので好ましくない。

#### 【0050】

図1は、本発明の湿式現像剤を用いた画像形成装置の一例を示すものである。

画像形成装置1には、円筒状の感光体2のドラムを有し、エピクロロヒドリンゴム等の帯電器3によりその表面が均一に帯電された後、レーザーダイオード等によって記録すべき情報に応じた露光4が行なわれて静電潜像が形成される。

#### 【0051】

現像器10は、現像剤容器11中に、一部を浸漬した塗布ローラ12、現像ローラ13を有しており、塗布ローラ11は、ステンレス等の金属製のグラビアローラであり、現像ローラと対向して回転する。

また、塗布ローラの表面には、湿式現像剤塗布層14が形成され、メータリングブレード15によってその厚さが一定に保持される。

#### 【0052】

塗布ローラ12から現像ローラ13に対して湿式現像剤が転写される。現像ローラ13は、ステンレス等の金属製のローラ芯体16上に、低硬度シリコーンゴム層を有し、その表面には導電性のPFA（ポリテトラフルオロエチレンーパーフルオロビニルエーテル共重合体）製の樹脂層が形成されており、感光体2と等速で回転して、湿式現像剤を潜像部に転写される。

#### 【0053】

また、感光体2へ転写後に現像ローラ13に残った湿式現像剤は、現像ローラクリーニングブレード17によって除去されて現像剤容器11内へ回収される。

感光体 2 上に形成されたトナー像は、中間転写ローラ 18 に対して転写された後に、二次転写ローラ 19 に転写電流を通電して、両者の間を通過する紙等の情報記録媒体 20 に画像が転写された後に、トナー像の定着が行われる。

また、感光体から中間転写ローラへのトナー画像の転写の後には、感光体は、除電光 21 によって除電されるとともに、感光体上に残留した転写残りトナーは、ウレタンゴム等からなるクリーニングブレード 22 によって除去される。

同様に、中間転写ローラ 18 から情報記録媒体 20 へ転写後に中間転写ローラ 18 に残留した転写残りトナーは、ウレタンゴム等からなるクリーニングブレード 23 によって除去される。

以上の説明では、一色のトナーによる画像成形を説明したが、複数色のカラートナーを用いて画像形成する場合には、複数色の現像器を用いて各色の画像を形成してカラー画像を形成することができる。

#### 【0054】

##### 【実施例】

以下に、実施例、比較例を示し本発明を説明する。

##### (帯電制御剤 1 の調製)

ゼオライト (体積平均径  $60\ \mu\text{m}$ 、BET 法による比表面積  $130\ \text{m}^2/\text{g}$ )  $100\ \text{g}$  をトルエン  $500\ \text{ml}$  中で分散した後に、帯電制御物質 1 (クラリアント製 多糖類系帯電制御物質 NCA)  $50\ \text{g}$  を添加して、 $50^\circ\text{C}$  で 2 時間攪拌して懸濁液を調製した。得られた懸濁液から固形分を濾別、乾燥したのち常圧で  $120^\circ\text{C}$  3 時間放置した後、ミルで解砕し、体積平均径  $80\ \mu\text{m}$  の粉末を得た。

#### 【0055】

##### (帯電制御剤 2 の調製)

アルカリベントナイト (体積平均径  $40\ \mu\text{m}$ 、BET 法による比表面積  $210\ \text{m}^2/\text{g}$ )  $100\ \text{g}$  を水中で分散させた後、硫酸で pH を中性に調整した後、帯電制御物質 3 (オリエント化学工業製 ジー t - ブチルサリチル酸亜鉛 (ボントロン E-84)  $50\ \text{g}$  を添加して、 $60^\circ\text{C}$  で 2 時間攪拌した。その後、この懸濁液から固形分を濾別、純水により洗浄、乾燥をしたのち減圧下で  $60^\circ\text{C}$  3 時間放置した後、ミルで解砕し  $50\ \mu\text{m}$  の粉末を得た。

## 【0056】

(ポリウレタン樹脂1の調製)

ポリオール (PO1) : ポリオキシエチレンビスフェノール-A-エーテル (日本油脂製 ユニオールDA-400 OH基価273 KOHmg/g)、ポリオール (PO2) : ジメチロールブタン酸 (日本化成製 DMBA 酸価375 mg KOH/g、OH基価748 mg KOH/g) とを、PO1 : PO2 = 70 : 30 (mol比) として、120℃にて加温溶解させ、ポリオール (PO3) を調製した。

## 【0057】

このポリオール (PO3) 171 g、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートイソシアネート 129 g、および触媒としてジオクチル錫ジラウレート を 120℃の加温下にて混合溶解した後に、200mm×300mmの皿に流し込み、これを空気浴中で、120℃で1時間保持した後、130℃で5時間保持して反応を完結させ、ポリウレタン樹脂1を得た。

また、イソシアネート成分とポリオール成分 (PO3) との配合比は、イソシアネート成分/PO3 = 1/1.27 (イソシアネート基数/イソシアネートと反応可能な活性水素を持つ官能基数の比) とした。

## 【0058】

得られたポリウレタン樹脂1のガラス転移点は、セイコーインスツルメンツ社製 示差走査熱量測定装置 (DSC-220C/EXTRA6000 PCステーション) を使用して測定した。ガラス転移温度  $T_g$  は76℃であった。

## 【0059】

(現像剤1の調製)

先に調製したポリウレタン樹脂1の80重量部、カーボンブラック顔料 (キャボット社製 モーガルL) 15重量部、離型剤 (日本ワックス製精製カルナバワックス#1) 2重量部、帯電制御剤として帯電制御剤1の3重量部をヘンシェルミキサーを用いて均一に混合した後、3本ロールで混練し、直径2mmになるまで粗粉碎した。この混練工程によって、無機質多孔体は100nm以下の計となった。

## 【0060】

次に、得られた混合物 10 重量部をイソパラフィン（エクソン社製 アイソパー G）90 重量部と混合して、更に分散装置（ヒーズミルドライスヴェルケ社製 AdvantisV15）を使用し、ビーズ直径 1.0 mm、流量 20 kg/h の条件で循環して分散した。負荷動力は 3.5 kW で一定とした。

得られた現像剤中の粒子成分の粒径をレーザ回折・分散式粒度分布測定装置（日機装製 マイクロトラック UPA150 model No. 9340）によって測定したところ、個数平均粒子径は 1.3  $\mu$ m であった。

## 【0061】

（現像剤 2 の調製）

イソパラフィンに代えて、ジメチルシリコンオイル（100 mm<sup>2</sup>/s）を用いた点を除いて現像剤の調製 1 と同様に製造した。

## 【0062】

（現像剤 3 の調製）

帯電制御剤 1 に代えて帯電制御剤 2 を用いた点を除き、現像剤の調製 1 と同様にして、現像剤 3 を製造した。

## 【0063】

（比較現像剤の調製）

現像剤 1 ないし 3 の調製例において、帯電制御剤 1 ないし 2 に代えて、帯電制御剤の調製例で述べた無機微粒子との吸着処理を行わずに、それぞれの帯電制御剤の製造に用いた各帯電制御物質 1 重量部と各無機微粒子 2 重量部とを混合した点を除いて、トナーの調製例 1 ないし 3 と同様にして、比較トナー 1 ないし 3 を調製した。

## 【0064】

（沈降性の評価）

500 ml の透明広口規格瓶に現像剤を入れて、1 ヶ月静置後、容器上部、容器下部からピペットで 50 ml 採取し、固形分を測定し、以下の式によって求めてその結果を表 1 に示す。

$$\text{沈降性} = (\text{容器上部の固形分} / \text{容器下部の固形分}) \times 100\%$$



## 【0065】

(転写性の評価)

評価する現像剤を図1で示した画像形成装置において、直径20mmのアモルファスシリコンからなる感光体を使用し、直径14mmのエピクロロヒドリンゴムによって表面電位800Vに帯電した。

また塗布ローラとして、直径20mmのステンレス製グラビアローラを用いて塗布ニップを1mmとした。

現像ローラには、直径5mmのステンレス製の芯金上に直径20mmの硬度A°の低硬度シリコンゴムを形成すると共に、体積抵抗率 $105\Omega\cdot\text{cm}$ の導電性PFAチューブを被覆し、現像バイアスは400Vとし、現像剤厚み $7\mu\text{m}$ 、現像ニップ5mmとした。

## 【0066】

また、中間転写ローラは、直径60mmであり、体積抵抗率 $106\Omega\cdot\text{cm}$ の導電性ウレタンゴムを被覆し、一次転写バイアスを-400Vとした。

更に、二次転写ローラには、直径24mmのエピクロロヒドリンゴムを用い、二次転写電流 $-100\mu\text{A}$ の転写電流を与えた。

以上の画像形成装置において、感光体上のトナーの付着量が $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ の条件でべた印字を行い、べた印字物が感光体から中間転写ローラに転写された後に装置を停止した。

転写ニップの下流に粘着テープ（住友スリーエム製スコッチメンディングテープ）を貼り付け、転写残りトナーを付着させ、これをPPC用上質紙（富士ゼロックスオフィスサプライ社製 J紙）に貼り付けた。また、粘着テープのみを直接に上質紙に貼り付け、両者の色彩を色彩色差計（ミノルタ製 CR-221）で測定し、その結果を表1に示す。

## 【0067】

【表1】

	現像剤1	現像剤2	現像剤3	比較現像剤1	比較現像剤2	比較現像剤3
沈降性	85	91	76	45	58	51
転写性	0.4	0.1	0.1	4.8	2.0	1.9

【0068】

## 【発明の効果】

本発明の湿式現像剤は、帯電制御剤として無機質多孔体を担持体として、細孔中に帯電制御物質を含有したものをを用いているので、トナー粒子形成工程における、加熱、減圧処理時における帯電制御剤の昇華、酸化分解等がなく、また担体液中への帯電制御剤の溶解量が少なく、しかも無機質多孔体によって担体液中への分散を高めることができる。

その結果、帯電特性が安定しているので、逆帯電トナーの発生等がなく、かぶり等の発生が少なく、品質の優れた画像を形成することができる。また、担体液中での分散特性が良好であるので、担体液中での沈降がわずなものとなり、長期にわたって安定した特性を保持することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

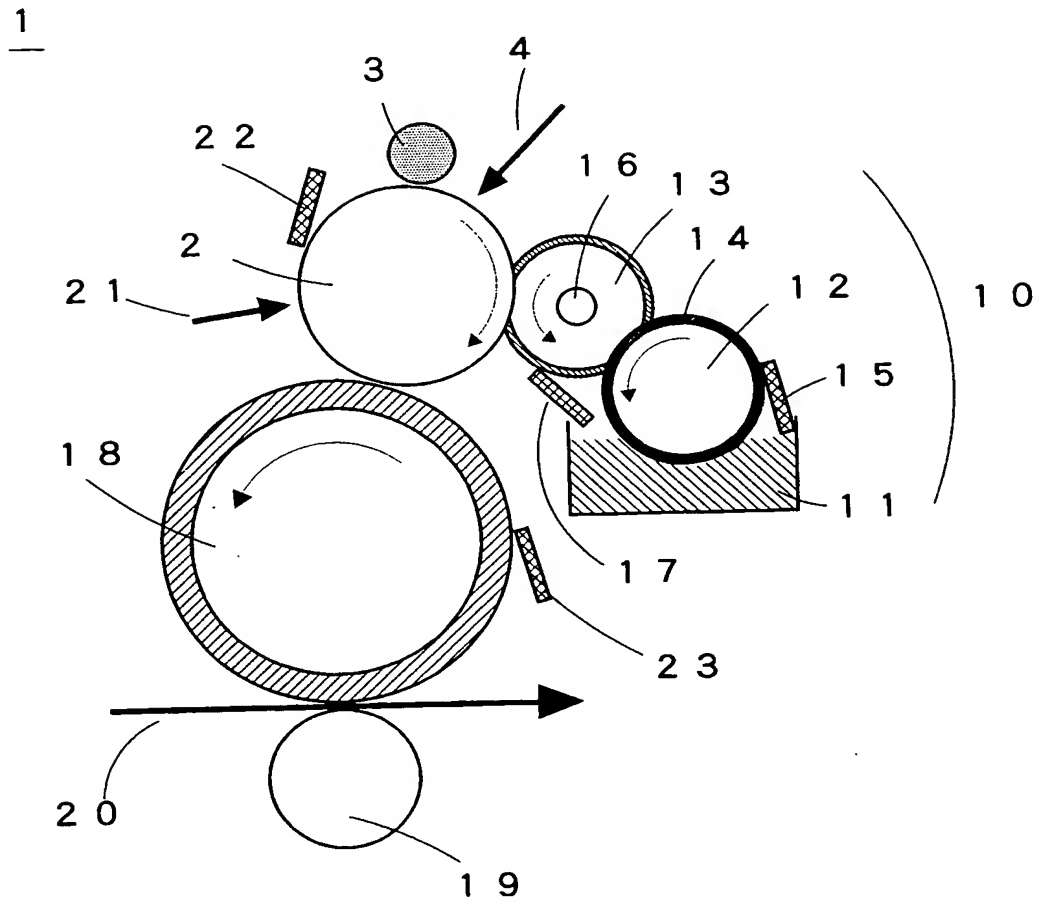
図1は、本発明の湿式現像剤を用いた画像形成装置の一例を示すものである。

## 【符号の説明】

1…画像形成装置、2…感光体、3…帯電器、4…露光、10…現像器、11…現像剤容器、12…塗布ローラ、13…現像ローラ、14…湿式現像剤塗布層、15…メータリングブレード、16…ローラ芯体、17…現像ローラクリーニングブレード、18…中間転写ローラ、19…二次転写ローラ、20…情報記録媒体、21…除電光、22…クリーニングブレード、23…クリーニングブレード

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 帯電特性が安定し、転写不良が生じることがなく、また沈降性が小さな湿式現像剤を提供する。

【解決手段】 潜像担持体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後に定着する画像形成装置に用いる液体现像剤において、結着樹脂、着色剤、無機質多孔体に担持されたイオン性または中性物質からなる帯電制御剤を含有した組成物を混練の後に粉碎後、担体液に分散した湿式現像剤。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 0 2 2 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 3 6 9 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
氏 名	セイコーエプソン株式会社